

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification: C08J 7/04, B60R 13/00, C09D 5/03		A1	(11) International Publication Number: WO 00/08094 (43) International Publication Date: 17 February 2000 (17.02.2000)
(21) International Application Number: PCT/EP99/05181		(22) International Filing Date: 21 July 1999 (21.07.1999) Published	
(30) Priority Data: 198 35 194.1 04 August 1998 (04.08.1998) DE			
(60) Parent Application or Grant BASF COATINGS AG [/]; O. BLUM, Rainer [/]; O. HINTZE-BRÜNING, Horst [/]; O. LASSMANN, Walter [/]; O. STEGEMANN, Klaus, Dieter [/]; O. BLUM, Rainer [/]; O. HINTZE-BRÜNING, Horst [/]; O. LASSMANN, Walter [/]; O. STEGEMANN, Klaus, Dieter [/]; O. FITZNER, Uwe ; O.			
(54) Title: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS. (54) Titre: FILM ET SON UTILISATION POUR LE REVETEMENT DE PIECES MOULEES			
(57) Abstract The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a radiation-hardenable powder lacquer or on a radiation-hardenable powder lacquer dispersion.			
(57) Abrégé La présente invention concerne un film comportant au moins une couche porteuse sur laquelle est appliquée au moins une couche de vernis, au moins une couche à base d'un vernis pulvérulent ou d'une dispersion de vernis pulvérulent étant présente.			

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 7: C08J 7/04, C09D 5/03 // B60R 13/00</p>		<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08094</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05181</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 35 194.1 4. August 1998 (04.08.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainier [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE); HINTZER-BRÜNING, Hors [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE); LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstrasse 32, D-48165 Münster (DE); STEGEMANN, Klaus, Dieter [DE/DE]; Wiclandstrasse 85, D-48165 Münster (DE).</p> <p>(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Titel: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS</p> <p>(54) Bezeichnung: FOLIE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG VON FORMTEILEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a radiation-hardenable powder lacquer or on a radiation-hardenable powder lacquer dispersion.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, wobei wenigstens eine Schicht auf Basis eines strahlenhärzbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärzbaren Pulverlackdispersion vorhanden ist.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TC	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Malai	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

5

10

Folie und deren Verwendung zur Beschichtung von Formteilen

15 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie mit wenigstens einer
10 Trägerschicht und wenigstens einer Lackschicht.

20 Die Anwendung von Folien zur Beschichtung von Automobilaussenteilen ist
insbesondere durch Fortschritte in der Thermoformung und in der Technik
der „In Mold Decoration“ von Kunststoffformteilen von zunehmendem
Interesse. (E. Bürkle in Kunststoffe 87 (1997), 320-328; Modern Plastics
15 International Band 11, 1997, 33-34, G. Steinbichler und J. Gleßau in
Kunststoffe 87 (1997), 1262-1270).

25

30 Stand der Technik sind mehrschichtige Folien, deren Klarschicht aus
thermoplastischen Polymeren, z. B. Polyvinylidenfluorid (PVdF) besteht.
20 Solche Folien sind beispielsweise als „In-Mold Surfacin Film“ von 3M/REXAM
kommerziell erhältlich. In WO94/09983 und EP 361823 /AVERY DENNISO
Corp.) sind mehrschichtige Folien beschrieben, deren Klarschichten aus
35 PVdF / Polyacrylat-Mischungen bestehen und deren pigmentierten
Farbschichten auf Basis PVdF oder Polyvinylchlorid über eine
25 Verbindungsschicht bzw. direkt darauf appliziert sind. Über eine Klebeschicht
werden diese Verbünde auf das zu folierende Formteil appliziert, nachdem
40 zuvor eine optionale Trägerschicht entfernt wurde. Nachteilig ist bei diesen
Folien der hohe Halogengehalt von ca. 60 Gew.-% (Ökologie und Preis)
sowie die unzureichenden Gebrauchseigenschaften der sehr weichen
30 Klarschichten. Zudem werden die PVdF-basierenden Schichten mangels
45 ausreichender Extrudierfähigkeit bevorzugt aus organischer Lösung heraus
appliziert, was zu einer vorgegebenen Beschichtungsfolge von 1. Klarschicht, 2.
Basisschicht zwingt, um Anlösungserscheinungen in der einer zuerst

50

55

5

2

10 5 applizierten, unteren effektgegebenden Schicht und damit Farbton- und
Effektänderungen zu vermeiden. Bekannt sind weiterhin Klarschichten aus
thermoplastischem Polymethylmethacrylat (PMMA), die bevorzugt durch
Coextrusion mit der Trägerschicht und/oder Basisschicht erhalten werden (A.
Grefenstein in Kunststoffe 87 (1997), 1332-1343). Diese neigen aber
15 10 aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur zur Sprödigkeit bzw.
benötigen enge Verarbeitungsfenster für das Verformen und Handling der
Folien. Zudem entsprechen einige Gebrauchseigenschaften solcher
20 20 Schichten nicht den Anforderungen, die an hochwertige Klarschichten gestellt
werden.

15 15 In der EP 251 546 wird ein Verfahren zum Beschichten von Automobilteilen
mit einer lackierten Folie beschrieben. Die Folie enthält einen zuvor thermisch
ausgehärteten, farbigen Lack. In der EP 361 351 wird dieses Verfahren mit
strahlenhärtbaren Lacken umgesetzt, um die thermoplastischen Trägerfolien
25 20 nicht durch hohe Temperaturen zu deformieren.

35 35 Das technische Problem besteht darin, die Folleneigenschaften im
Ausgangszustand (auf der Rolle – nichtfliessend, nichtklebrig, blockfrei) mit
der notwendigen Thermoverformbarkeit der Folie während der Verarbeitung
40 25 (Dehnungen mit mehr als 100%) sowie den erwünschten
Gebrauchseigenschaften des folierten Gegenstands (insbesondere die
mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz) zu kombinieren. In der
45 30 Patentliteratur sind zur Lösung Ansätze beschrieben, bei denen Folien
hergestellt und verarbeitet werden, die in meist einer Schicht eine latente
Härtbarkeit aufweisen, und nach der Applikation der Folie zur Aushärtung
gebracht werden.

50

55

5

3

10 5 In WO96/10059 sind zweischichtige, latent thermohärtbare, in der Schmelze
fließfähige Folien beschrieben, die zur Abdichtung von metallischen
Fügestellen im Automobilbau eingesetzt werden. Beim Erwärmen dehnt sich
die untere Schicht aus, die obere zerfließt und umschließt nach erfolgter
Härtung die untere Schicht.

15 10 Die Schrift DE 196 33 959 beschreibt ein Verfahren zur strahleninduzierten
Härtung einer Schutzschicht, die zuvor als äußere Schicht einer
vorgeformten, mehrschichtigen Zierfolie in der Spritzgußform mit einem
thermoplastischen Kunststoff hintspritzt wurde. Die Harzzusammensetzung
15 15 der Schutzschicht im ungehärteten Zustand besteht aus einer
acrylcopolymeren Hauptkette mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis
120°C und einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von vorzugsweise 45000
bis 80000 sowie mindestens einer (meth)acrylfunktionellen Seitenkette, das mit
20 20 einem mindestens trifunktionellen Vernetzer mit (Meth)acryloylgruppen und
einem Photoinitiator versehen ist.
Durch den hohen Glasübergangspunkt und der vergleichsweise geringen
Funktionalität an (Meth)acryloylgruppen des Polymers in der Schutzschicht
35 35 sind die erhaltenen Filme nach der erfindungsgemäßen Bestrahlung der
applizierten Zierfolie in den Gebrauchseigenschaften unzureichend für die
25 25 hohen Anforderungen, die an Automobilaussenteile gestellt werden. Zudem
kann aufgrund der hohen Molekulargewichte des Hauptpolymers eine
40 40 Applikation nur aus organischer Lösung erfolgen. Zudem können die im
Automobilbau vorhandenen hohen Erwartungen mit den in der Schrift
vorgeschlagenen einschichtigen Lösungen nicht erfüllt werden.

30 30 In den Schriften DE 196 54 918 sowie DE 196 28 966 C1 wird vorgeschlagen,
45 45 einen Lackfilm auf dem Folienverbund teilzuhärten, der dann mit einer
Glasübergangstemperatur von kleiner 40°C, insb. kleiner 30°C klebefrei zu

50

55

5

4

10 5 verarbeiten (d. h. aufzurollen) ist und bei Temperaturen geringfügig oberhalb des Glaspunktes thermoverformt werden kann. Das dann folierte Fertigteil mit der o. g. Schicht wird dann mit elektromagnetischer Strahlung endgehärtet, um die Gebrauchseigenschaften sicherzustellen. Als Materialien für die so applizierte und verarbeitete Außenschicht (=Klarschicht) werden 15 10 Phosphazene, Polyacrylate und Polyurethane als polymere „Bindemittel“ vorgeschlagen und beansprucht.

20 Als Nachteil der beschriebenen Lösung kann genannt werden, daß der nicht- bzw. teilgehärtete Film eine geschlossene Schicht darstellen soll, deren Glasübergangstemperatur zur gleichzeitigen Gewährleistung der 15 15 Blockfestigkeit (Klebefreiheit) und der Tiefziehfähigkeit (Verformbarkeit) in einem bestimmten, sehr niedrigen Temperaturbereich liegen soll. Somit stellt die Lösung einen klassischen Kompromiss dar, um gegenläufigen physikalischen Anforderungen (Klebefreiheit und Dehnbarkeit) gerecht zu werden. Die Freiheitsgrade zur Auswahl geeigneter Materialien sind demnach 25 30 20 sehr gering.

35 Es besteht somit Bedarf nach mehrschichtigen Folien zur Kaschierung von Automobilaussenteilen, die möglichst lösemittelfrei und ohne Einsatz halogenierter, thermoplastischer Polymere hergestellt werden können die als 40 25 blockfeste und nicht fließende wickelbare Rohware bevorratet werden können die während der Verarbeitung zu Verformlingen tiefgezogen und während oder nach dem Applizieren auf das Werkstück – entweder vakuumunterstütztes Aufkaschieren oder durch Hinterspritzen mit thermoplastischen Kunststoffen in einer Form – zu glatt verlaufenen Filmen 45 30 vernetzbar sind und deren optisches Erscheinungsbild (Farbton und Effektpalette der bekannten Fahrzeuglacke) sowie deren Gebrauchseigenschaften den derzeitigen Anforderungen der Automobilindustrie an Lacksysteme gleichkommen.

50

55

5

5

5

10

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Folienverbund umfassend eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht zur Verfügung zu stellen, der nicht mehr die aufgezeigten Probleme aufweist.

15

10

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens eine Lackschicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion vorhanden ist.

20

15

Erfindungsgemäß kann die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion direkt auf die Trägerschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird eine Schicht auf Basis eines Flüssiglacks aufgebracht, auf die der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion geschichtet werden. Zusätzlich können eine Füllerschicht sowie eine abziehbare Deckfolie vorhanden sein. Demgemäß ergibt sich erfindungsgemäß ein Folienverbund mit einer Trägerschicht, ggf. einer Füllerschicht, ggf. einer Flüssiglacksschicht, einer Schicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion und ggf. einer transparenten Kunststofffolie.

25

25

Beispielsweise können auch folgende Varianten in Betracht kommen:

30

1. ggf. Kleberschicht, Trägerfolienschicht, ggf. Füller (Primer), pigmentierte Flüssiglacksschicht, Pulverklarlacksschicht, ggf. abziehbare Folie.
2. Abziehbare Folie, Pulverklarlacksschicht, pigmentierte Flüssiglacksschicht, ggf. Füller (Primer) und/oder Kleber, ggf. abziehbare Folie

45

50

55

5

6

10 5. Als Material für die Schicht auf Basis eines Pulverlacks eignen sich prinzipiell alle aus der Lackchemie bekannten UV-Pulverlackbindemittel. Die Auswahl richtet sich nach den anwendungsspezifischen Anforderungen, z. B. die Witterungs- und UV-Beständigkeit, Eigenfarbe etc. Erfindungswesentlich sind die Anforderungen an das Schmelzverhalten der strahlenhärtbaren Teilchen 15 und an die Fähigkeit zur chemischen, weitgehend emissionsfreien Vernetzung in der Schmelze. Bevorzugt werden Pulverlacke und wäßrige Suspensionen von UV-härtbaren Polymerpulvern nach bekannten Verfahren 20 erzeugt und verarbeitet.

25 15. Vorzugsweise kommen erfindungsgemäße Pulverlacke in Betracht, die mittels ultravioletter Strahlung, Infrarotstrahlung oder Elektronenstrahlen härtbar sind. Bevorzugt ist insbesondere die UV-Strahlung. Als UV-härtbare Pulverlacke kommen die nach dem Stand der Technik bekannten Bindemittel 30 in Frage. Hierzu zählen z. B.: 20

35 - Ungesättigte Polymere verschiedenster Polymertypen mit 0,5-3,5 Doppelbindungen auf Molgewicht 1000, die durch polymeranaloge Umsetzung von Polymeren mit ungesättigten Stoffen erhalten werden (DE 24 36 186).

40 - Polymethacrylate mit niedrigem Molekulargewicht (500-2500) und enger Verteilung, die durch anionische Polymerisation erhalten und durch polymeranaloge Umsetzung mit Doppelbindungen funktionalisiert werden (US 4, 064, 161).

45 - Blends aus festen Epoxyacrylaten durch Umsetzung von Diepoxyharzen mit Acrylsäure und teilkristallinen festen Polyesteracrylaten aus carboxyterminierten Polyester durch 50 Umsetzung mit Glycidylacrylaten (US 4, 129, 488)

5

7

10. 5 - Ungesättigte Polyurethanacrylate mit Schmelzbereich von 50-180°C (EP 410 242).

10. - Blends mit ungesättigten Polyurethanacrylaten mit ungesättigten kristallinen Polyester mit Verbesserung der Blockfestigkeit (EP 585 742).

15. 10 - Blends aus ungesättigten Polyester oder Polyacrylaten mit Polyurethan-Vinylether (EP 636 669).

20. - Funktionelle Polyacrylate aus olefinisch ungesättigten Monomeren durch Umsetzung funktionell komplementärer Polyacrylate (EP 650 978).

25. 15 - Ausführungsform zu EP 650 978, wobei die Basispolymere in einer Hochtemperaturpolymerisation hergestellt werden (EP 650 985).

30. - Doppelbindungsfreie Polyacrylate werden über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymerne Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt (DE 44 13 436).

35. 20 - Doppelbindungsfreie Polyacrylate mit Dihydrodicyclopentadienolacrylat werden über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymerne Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt (DE 196 00 147).

40. 25. Der Pulverlack kann eine oder mehrere der genannten Stoffe enthalten. Seine Herstellung kann nach den dort genannten Methoden erfolgen, ohne daß die erfindungsgemäße Auswahl an Pulverlacken auf Stoffe dieser Schriften beschränkt ist. Die Materialteilchen der erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C.

45. 30.

50

55

10 5 Zur Auslösung der Strahlenhärtungsreaktion können die Pulverlacke die
bekannten UV-Initiatoren und Cointiatoren (Norrish I- und Norrish II- Typen)
enthalten.

15 Die für die UV-Vernetzung benötigten Fotoinitiatoren sind in der Regel in den
Pulverlacken enthalten und werden in der Regel ausgewählt aus den nach
10 dem Stand der Technik bekannten Stoffen. Die Polymeren können aber auch
ohne Fremdinitiatoren unter UV-Licht selbstvernetzend sein; Beispiele solcher
UV-härtbarer Polymeren werden z. B. genannt in US 5,558,911 oder DE 196
20 00 147 A 1 oder DE 197 01 124. Ohne zugesetzte Fotoinitiatoren sind
Polymere laut DE 44 13 436 UV-härtbar. Zu besonders gut vernetzten Filmen
25 15 führen die Mischungen von ungesättigten Polymeren und Polymeren laut DE
44 13 436 mit besonders hohem Anteil an photochemisch anregbaren,
copolymären Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II., die dabei als polymere
Fotoinitiatoren fungieren.

30 20 Die Pulverlacke können aus einheitlichen Bindemitteln oder aus Blends
verschiedener Bindemittel bestehen, wobei nicht alle Bestandteile UV-
vernetzbar sein müssen. Es kann auch günstig sein, UV-härtbare Bindemittel
35 35 in Kombination mit thermisch härtbaren Bindemitteln zu verwenden, dabei
kommt es zur Ausbildung sich durchdringender Netzwerke mit besonders
günstigen Filmeigenschaften.

40 25 Zusätzlich können demgemäß die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke
Vernetzer enthalten, so daß die photochemische Härtung noch durch eine
thermische Vernetzung ergänzt werden kann.

45 40 30 Als Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige,
aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül geeignet.
Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-dicarbonsäure eingesetzt. Zur
Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverlacke können ggf.

50

5

9

10 5 noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als
Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige
Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

15 10 Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen
Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

20 Ein weiteres Beispiel sind Tris(Alkoxy carbonylamino)Triazine gemäß der US-
PS 4, 939, 213, der US-PS 5, 084, 541 und der EP 0 624 577.

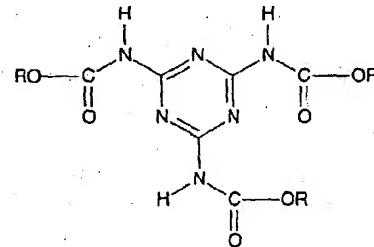
25 15 Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxy carbonylamino)Triazine der Formel

15 Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxy carbonylamino)Triazine der Formel

25

30

35



20 20 wobei R=Methyl, Butyl-, Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können
40 Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

45 Bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben gegenüber der
reinen Methylestern den Vorzug der besseren Löslichkeit, in
25 Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind
erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

50

55

5

10

10

Die Tris(Alkoxy carbonylamino)Triazine und deren Derivate können erfindungsgemäß auch im Gemisch mit herkömmlichen Vernetzungsmitteln eingesetzt werden (Komponente C). Hier kommen insbesondere von den Tris(Alkoxy carbonylamino)Triazinen verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht.

15

20

Ebenso sind Aminoplastharze z.B. Melaminharze, einsetzbar. Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

25

30

Im übrigen können auch alle anderen, geeigneten, nach dem Stand der Technik bekannten Vernetzungsmittel in Betracht kommen. Bei der Auswahl ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

35

Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

40

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in

45

50

55

5

11

10 5 einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

15 10 Erfindungsgemäß kann das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol enthalten. Um die Gefahr der Rißbildung zu begrenzen, liegt der Gehalt vorzugsweise jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

20 15 Die festen Pulverlacke können ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Aushärtung enthalten. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quartäre Ammoniumverbindungen Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 30 20 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

35 35 Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, 40 25 Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetra-butylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-30 3,341,580.

45 50 Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie

55

5

12

10 5 weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.

15 10 Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und für strahlenhärtbare Lacke typische Additive enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.

20

15 20 Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke werden bevorzugt als Klarlack eingesetzt und Bilden nach der Übertragung auf die zu lackierenden Substrate die Oberfläche der Lackierung. Sie können aber auch farbig pigmentierte Bindemittel enthalten; dabei muß bei Härtung mit UV-Licht bei der Wahl der Pigmente und der Fotoinitiatoren auf eine Abstimmung in Bezug auf Transparenz der Pigmente, Absorption der Fotoinitiatoren und Spektrum der Strahlquellen geachtet werden, diese Zusammenhänge sind dem Lackfachmann bekannt.

35

35 35 Die Herstellung der festen UV-Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl. z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

40

40 40 Die mittlere Kerngröße des enthaltenen Pulverlacks liegt zwischen 200 und 1 µm, vorzugsweise 3 und 50 µm, insbesondere weniger als 20 µm. Höchst bevorzugt sind 3 bis 10 µm.

45

50

55

5

13

10 5 Die UV-Pulverlacke können auch als wässrige Dispersion vorliegen. Vorzugsweise enthält diese eine Komponente A in Form des festen UV-Pulverlacks und eine wässrige Komponente B. Besonders bevorzugt werden wässrige Pulverlackdispersionen eingesetzt, enthaltend eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wässrige Komponente B, wobei

15 10 Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend die oben beschriebenen strahlenhärtbarer Bindemittel, ggf. Vernetzungsmittel und ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien.

20 15 Zur Herstellung der Dispersion erfolgt eine Dispergierung der Komponente A in einer wässrigen Komponente B. Die kontinuierliche Phase ist vorzugsweise Wasser. Ggf. enthält Komponente B weitere Bestandteile, durch die die erfindungsgemäßen Pulverlacke dispergiert und die Dispersion stabilisiert wird. Durch weitere Hilfsstoffe können die erforderlichen anwendungstechnischen Eigenschaften hergestellt werden. Demgemäß können in Komponente B ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Fotoinitiatoren, Dispergiermittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxidation, UV-Absorber, Radikalfänger, Lösemittel, Verlaufsmittel, Bioxide und Wasserrückhaltemittel vorhanden sein.

25 20 In Komponente B können ferner ionische und/oder nichtionische monomere und/oder polymere Tenside und Schutzkolloide enthalten sein. Die Auswahl erfolgt dabei unter Berücksichtigung der lacktechnischen Anforderungen an die gehärteten Filme. Als günstig hat sich die Verwendung von polymeren Stoffen erwiesen, die den Komponenten A chemisch ähnlich sind und bei der UV-Härtung mit den in den Komponenten A enthaltenen Bindemitteln covernetzen können. (Stoffe dieser Art sind z. B. Verbindungen auf Basis von

30 30

35 35

40 40

45 45

50

5

14

10 5 Polyacrylaten). Vorzugsweise handelt es sich um Polyacrylateschutzkolloide die aus (Meth)-Acrylaten durch Copolymerisation mit (Meth)-Acrylsäure erhalten werden und bei denen ein Teil der Carboxylgruppen mit Glycidyl-(meth)acrylat umgesetzt wird und ein weiterer Teil mit Stickstoffbasen neutralisiert wurde.

15 10 Besonders geeignet sind auch doppelbindungsfreie Bindemittel laut z. B. DE 44 134 36 und/oder DE 196 00 147 die mit Anteilen von (Meth)-Acrylsäure polymerisiert wurden und die dann ganz oder zum Teil mit Stickstoffbasen neutralisiert wurden. Auch die Verwendung bindemittelähnlicher Dispersatoren die basische Gruppen aufweisen und mit Säuren(teil)-

20 15 neutralisiert wurden ist erfindungsgemäß bevorzugt. Ein Vorzug der vorliegenden Erfindung besteht darin, sowohl kationische als auch anionische Stabilisierungen frei wählen zu können und z. B. das kostengünstigste oder chemisch leichter durchzuführende Prinzip wählen zu können, ohne daß auf die Chemie der Vernetzungsreaktion Rücksicht genommen werden muß. So

25 20 sind z. B. die Bindemittel nach DE 44 134 36 und DE 196 00 147 gegen die meisten chemischen Reaktionen inert und werden nur durch energiereiche Bestrahlung vernetzt.

30 35 Für die erfindungsgemäße Dispersion auf Basis von Polyurethanen sind Polyurethanschutzkolloide geeignet, die aus Isocyanaten, Polyolen,

35 40 25 Hydroxycarbonsäuren und Hydroxy-(meth)acrylaten und/oder Hydroxyvinylether erhalten und mit Stickstoffbasen (teil-)neutralisiert werden. Die genannten Schutzkolloide haben eine gute dispergierende und häufig auch erwünschte verdickende Wirkung und werden bei der UV-Härtung mit den verschmolzenen Pulverteilchen covernetzt, woraus

45 30 außergewöhnlich witterbeständige Lackierungen resultieren.

45 Es kommen aber auch kommerziell zugängliche Stoffe in Frage, wie anionische und kationische Seifen, nichtionische Tenside z. B. aus Basis von Polyoxyethylen-/propylen-Blockpolymeren oder Polyoxyethylenfettsäure-

50

55

10 5 estern. Geeignet sind auch Polyvinylpyrrolidon- und Polyvinylalkohol-Schutzkolloide, die gut stabilisierend und verdickend wirken. Die Auswahl, ggf. auch Kombination von verschiedenen Stoffen ist eine Optimierungsaufgabe, die dem Fachmann bekannt ist und erfolgt im Einzelfall nach den Anforderungen an die Dispersion, z. B. was Pumpfähigkeit, Fließverhalten, Viskosität oder Lagerbedingungen betrifft oder den Anforderungen an den gehärteten Lack, z. B. bezüglich Wetterbeständigkeit, Überlackierbarkeit, Glanz und Zwischenhaftung.

15 10 Die Bindemittel können pigmentiert oder unpigmentiert sein bzw. ohne oder mit Farbstoffen versehen sein. Bevorzugt sind jedoch unpigmentierte Bindemittel zur Herstellung von Pulverklarlacken.

20 15 Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält die wässrige Komponente B der Pulverlackdispersion wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker a). Bevorzugt werden nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt. Das gilt insbesondere, wenn pH-Werte von 4-7 einzuhalten sind.

25 20 Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

30 35 aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und

35 40 ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wässrigen Medium fähig sind.

45 45 Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z.B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. 30 Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

50 55 Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

5

16

10 5 Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid. Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf. alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat, zur Verknüpfung der 15 10 Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben 20 15 Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder Aralkylresten sein können.

25 15 Zu den bevorzugt in Komponente B einsetzbaren Dispergierhilfsmitteln zählen u. a. Polyurethane. Diese können vorzugsweise aus 30 20 1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, 2. einem monofunktionalen Ether und 3. einem Polyisocyanat bestehen.

35 25 Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung umfaßt ein Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon. Ggf. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer eingesetzt werden.

40 30 In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan 45 35 1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, 2. einen nicht-ionischen Stabilisator der hergestellt wird durch Reaktion i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und

50

55

5

17

10 5 ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens
zwei aktiven Hydroxylgruppen und
3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.

15 10 Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol,
ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

20 15 Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion
wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente,
15 wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die
Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

25 20 Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr
niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich
jedes Polyol.

30 30 Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze
enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt
durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

35 35 Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch
Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren
und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem
Polyesterharz enthalten.

40 40 Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen
zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen
die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden
55 bis 65 Gew.-%.

35

50

55

5

18

10 5 Zur Herstellung des Polyurethans werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

15 10 Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche 20 15 organische Komponente in dem Polyurethan kommen auch Di- oder Trialkohole, wie z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.

25 20 Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6 Gew.-%.

30 25 Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird 35 schließlich ein monofunktioneller Polyether eingesetzt.

40 30 In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator hergestellt, in dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

45 35 In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan eine Reaktionsprodukt aus:
1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer

50

55

5

19

10 5 Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente mit
wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
10 2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
15 3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,
4. einem nicht-IONischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die
20 5. wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

25 In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus
1. einem Polyesterpolyol,
2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,
20 3. einem Polyisocyanat,
4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer,
30 5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.

35 25 Die Polyester werden synthetisiert mit dem oben beschriebenen Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.

40 30 Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen, vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A, Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und ähnliche Verbindungen.

45 35

50

55

5

20

10 5 Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole, vorzugsweise Alkylenpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol.

15 10 Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen. Insbesondere werden die Isocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenyldiisocyanate, Biphenyl 4,4'-Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4'-

20 15 Biphenyldiisocyanate, 1,4-Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-Naphthalendiisocyanate, Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate und Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanate).

25 20 Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4-Benztriisocyanate und Polymethylénpolyphenylisocyanate.

30 25 Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butyldiisocyanat, Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.

35 30 Längerketige Polyurethanharze können erhalten werden durch Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei aktiven Hydrogengruppen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen oder Gemischen dieser Stoffe, z.B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

40 35

50

55

5

21

10 5 Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethanol und 1,4-Butandiol. Ein besonders bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

15 10 Die einsetzbaren Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon.

20 15 Das beschriebene Polyurethanprodukt und ebenso die weiteren Verdicker und Dispergiermittel, die in B enthalten sind, können mit herkömmlichen Vernetzern vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z.B. Melaminharze. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide eingesetzt werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen, Guanaminen oder alkyl- und arylsubstituierte 20 20 Derivate solcher Komponenten. Einige Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino-1,3,5-Triazine, 3,5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.

25 35 25 Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyd in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.

40 30 40 Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methanol- oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.

45 35

50

55

10 5 Neben den genannten Isocyanaten können auch blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen und 2,3-Butylen-Diisocyanate. Ebenso sind einsetzbare Cycloalkenkomponenten wie 1,3-Cyclopantan-, 1,4-Cyclohexan- und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie Phenylen-, p-Phenylen-, 4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen und 1,4-Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenylenmethan, 2,4- oder 2,6-Tolylen oder Gemische hiervon, 4,4'-Toluidin und 1,4-Xylylendiisocyanate in Betracht.

15 10 Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenyletherdiisocyanate und Chlordiphenylendiisocyanate. Einsetzbare Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4', 4'-Triisocyanate, 1,3,5-Triisocyanatbenzene und 2,4,6-Triisocyanattoluol. Verwendbare Tetraisocyanate sind schließlich 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan, 2,2'-, 5,5'-Tetraisocyanate.

20 15 25 Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl, 3,3,5-Trimethylhexanol, Decyl- und Lauryl-Alkohole. Als phenolische Komponenten sind z.B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür sind Kresol, Xylenol, Nitrophesol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol und 2,5-Di-t-Butyl-4-Hydroxytoluol.

30 35 40 45 30 Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z.B. Diethylethanolamin und Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanoxim. Bei der Auswahl ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

5

23

10 5 Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in den UV-härtbaren Pulverlackdispersionen in solchen Mengen vorhanden, daß eine ausreichende Vernetzung der Dispergier- und Verdickungsmitteln erreicht wird, das sind 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-%. Möglich und bevorzugt sind auch die Dispergiermittel und Verdicker, die Gruppen 15 10 aufweisen, über die sie fotochemisch vernetzbar sind, z.B. Polyurethanverdicker oder Dispergiermittel, die unter Mitverwendung ungesättigte Verbindungen wie Hydroxy- oder Aminofunktioneller (Meth)acrylat erhalten werden, oder ionisch funktionalisierte UV-härtbare Bindemittel laut DE 4413436/DE 19600147.

20 15 Das erhaltene Polyurethan und ein zu dessen Vernetzung geeignetes Vernetzungsmittel kann in der Powderslurry als Verdichter, bzw. Dispergiermittel, mit einem Anteil von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% vorhanden sein.

25 20 Aus den Komponenten A und B kann durch Naßvermahlung oder durch Eintrühen von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige Pulverklarlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

30 25 Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird ggf. vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert. Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 200 µm, vorzugsweise unter 20 40 30 µm, besonders bevorzugt bei 3 bis 10 µm. Der Festkörpergehalt der wäßrigen Pulverklarlackdispersion liegt zwischen 15 und 50 %.

45 35 Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines 50 35 Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalialzes, eines

10 5 Dispergierhilfsmittels, Netznittels und/oder Verdickergermisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispergiert. Abschließend werden nochmals in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingerührt.

15 10 Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

20 25 Eine andere Variante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlack-Dispersion besteht darin, daß eine flüssige Schmelze der Bindemittel und Verletzter sowie ggf. der Zusatzstoffe c) der Komponente A gemischt, in eine Emulgierzvorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert werden.

25 35 Als Material für die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks, die ggf. sich zwischen Folie und Pulverlackschicht befinden kann, eignen sich alle derzeit existenten Lacksysteme.

30 40 Insbesondere kann jeder für die konventionelle Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Basislack verwendet werden. Voraussetzung ist allerdings eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt. Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder eine Mischung aus Pigmenten.

35 45

5

25

10 5 Der erfindungsgemäß einsetzbare Basislack kann als Bindemittel beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten.

15 10 Im einzelnen kann der Flüssiglack ferner Rheologiemittel sowie sonstige Lackhilfsstoffe aufweisen. Selbstverständlich können auch Pigmente jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente, Phtalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid, Farbruß, Eisenoxide und Chrom- bzw. Kobaldoxide, oder Effektpigmente wie 20 15 Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingebaut sein und/oder flüssigkristalline Polymere.

25 25 Weiterhin können die eingesetzten Flüssiglacke ggf. noch übliche Hilfsmittel, Additive, geeignete Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benztriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Basislacken üblicherweise eingesetzten Additive enthalten. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 30 35 20 25 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

40 40 Schließlich kann der Flüssiglack auch haftungsvermittelnde Agentien enthalten, damit die Verbindung zwischen Folien und Pulverlack verbessert 30 45 wird. Hierfür kommen insbesondere funktionelle Silane, (Übergangs)Metallkomplexe und -alkoholate, Polyamine, -halogenierte und/oder polar modifizierte Polyolefine (z.B. gem. der EP 0 755 422) sowie anphiphile Blockcopolymere in Betracht.

50

55

5

26

5

10 Voraussetzung ist allerdings auch hier eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt.

15

10 Als Vernetzungsmittel kann der Basislack ein Aminoplastharz, ein Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten.

20

Daneben kommen auch Tris(Alkoxy carbonyl amino)Triazine in Betracht.

15 Ebenso können Derivate hiervon zum Einsatz kommen. Vorzugsweise können Tris(Alkoxy carbonyl amino)Triazine eingesetzt werden, wie sie in der US-PS 5084541 beschrieben sind.

30

Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Flüssiglackschicht sollte zwischen 15 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 50 und 100 µm betragen.

35

Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Schicht auf Basis von Pulverlack oder von Pulverlackdispersionen sollte zwischen 30 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 50 und 100 µm betragen.

25

40 Sofern die erfindungsgemäß mit den beschriebenen Lacken beschichtete Folie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien eingesetzt wird und hierfür zusätzlich mit einer Füllerzusammensetzung lackiert werden soll, können vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete

45

30 Füllerzusammensetzungen verwendet werden. Auch hier muß eine für die Erfindungszwecke ausreichende Flexibilität vorhanden sein. Diese kann erfindungsgemäß über den Vernetzungsgrad gesteuert werden.

50

55

10 5 Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen drei Aufgaben: Zum einen soll sie die Unebenheiten ausgleichen und zum anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern. Außerdem dient der Füller der Haftungsvermittlung zwischen Folienkunststoff und Lackaufbau. Zu diesem Zweck kann der Füller die im Zusammenhang

15 10 mit den Flüssiglack genannten haftungsvermittelnden Agentien enthalten. Die Füllerzusammensetzungen können im wesentlichen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren Additiven, wie z.B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmitteln bestehen.

20 15 Die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen können als Bindemittel beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyacrylatharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen enthalten. Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen Aminoplastharze, wie z.B. Melamin-Formaldehydharze, Amine,

25 20 Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.

30 25 Als Materialien für die zu beschichtende Trägerschicht eignen sich alle thermoplastisch verformbaren Kunststoffe wie Polyolefine, Polyester, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylat, insbesondere Copolymere aus Acrylnitril, Styrol, Acrylester (z. B. Typen des LURAN und LURAN S.). Geeignet sind

35 30 natürlich auch Blends verschiedener Thermoplaste, z. B. aus Polycarbonat und Polybutylenterephthalat. Ebenso kommen Gemische der genannten Stoffe in Betracht. Die Foliendicke kann zwischen 10 und 1000 µm,

5

28

10 5 vorzugsweise 10 bis 500 μm , höchst bevorzugt 20 bis 250 μm , betragen und
richtet sich nur nach praktischen Aspekten für die Verarbeitung.

15 15 Neben den genannten Materialien können auch freitragende Lackfilme als
Trägerschicht dienen. Solche Lackschichten sind z. B. in der DE 195 35 934

10 beschrieben.

20 20 Auf die Schicht auf Basis der beschriebenen UV-Pulverlacke oder UV-
Pulverlackdispersionen kann eine transparente Kunststofffolie aufgetragen
werden. Im Prinzip können hier die Materialien eingesetzt werden, die auch
15 15 für die Trägerfolie geeignet sind. Aus Kostengründen werden Polyolefinfolien
derzeit bevorzugt.

25 30 30 Die erfindungsgemäß beschichteten Folien lassen sich zusammenrollen.
Daher können die Produkte in Form von Rollen angeboten und geliefert
werden. Aus diesem Grunde müssen die erfindungsgemäß eingesetzten
Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexibilität aufweisen.

35 35 Es kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, im unverarbeiteten Zustand der
Folie keinen geschlossenen Schichtfilm aus ihrem Pulverlack oder der
25 25 Pulverklarlackdispersion zu erzielen, sondern eine möglichst dichte Packung
von Materialteilchen mit mittleren Durchmessern kleiner 100 μm ,
40 40 vorzugsweise kleiner 15 μm , besonders bevorzugt kleiner 10 μm auf die Folie
oder auf eine mit einer pigmentierten Schicht auf Basis eines Flüssiglacks
versehenen Folie zu applizieren. Nach der Applikation kann zunächst durch
45 45 Wärmezufuhr die Feuchtigkeit, insbesondere Wasser entfernt werden. D. h.
auf die Substrate aufgebrachten UV-Pulverlackdispersionen können vor der
UV-Härtung zunächst weitgehend vorgetrocknet werden. Dies kann bei

50

55

5

29

10

5 Raumtemperatur oder beschleunigt bei erhöhter Temperatur geschehen. In der Regel kann die erhöhte Temperatur 40 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis 65°C betragen. Das Vortrocknen kann für 2 bis 12 Minuten, vorzugsweise weniger als 2 Minuten durchgeführt werden. Anschließend wird bevorzugt mittels IR-Strahlung oder sonstiger Wärmezufuhr die Pulverschicht geschmolzen. Hierbei werden die Pulverteile mindestens soweit miteinander versintert (an den Berührungs punkten punktuell verklebt), daß die beschichtete Folie problemlos aufwickelbar ist.

15

10 Demgemäß liegen die Partikel aus der Pulverlackdispersion oder den Pulverlacken vorzugsweise in getrockneter, gesinterter, teilvernetzter – Form vor.

20

25 Beim Verarbeiten kann die Folie auch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Teilchen verformt werden. Dabei können die miteinander punktuell verklebten Teilchen an ihren Kontakt punkten getrennt werden. Bei lokal auftretenden starken Verformungen können dann auch makroskopische, visuell wahrnehmbare Risse in der Schicht auftreten.

30

35 Da es sich in diesem Zustand noch um ein weitgehend unvernetztes Material handelt können die Risse dann beim Aufschmelzen vor der UV-Vernetzung durch das zerfließende Material geschlossen werden, beim Anwenden der Folie zur Dekoration von thermoplastischen Kunststoffteilen geschieht das vorzugsweise bereits in der Spritzgußform durch die warme Kunststoffmasse.

35

40 Bei anderen, z.B. im Falle metallischer Substrate erfolgt das Verfließen durch Aussetzen von Infrarotlicht und/oder durch induktives Erwärmen und/oder 45 durch Einwirkung heißer Medien (z.B. Umluft).

50

55 Die Endhärtung des Materials erfolgt durch Einwirkung von energiereicher Strahlung, bevorzugt durch UV-Licht. Die Polymeren können aber auch ohne Fremdinitiatoren unter UV-Licht selbstvernetzend sein; Beispiele solcher UV-

55

5

30

10 5 härbarere Polymeren werden z.B. genannt in US 5,558,911 oder DE 196 00
147 A1 oder DE 197 01 124. Die Aushärtung mit energiereicher Strahlung
erfolgt zweckmäßig in der Schmelze bei erhöhter Temperatur, kann aber
auch in die abkühlende oder abgekühlte Schicht erfolgen, mit dann aber
veringerter Reaktivität. Auch eine Härtung ohne Fotoinitiatoren mit
15 10 Elektronenstrahlung ist möglich.

20 Die Folien können im Prinzip auch auf alle Formteilrohlinge, vorzugsweise
Metallbleche, die zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, von Anbauteilen
für Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten, z.B. Kühlchränken,
25 15 Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen geeignet sind, aufgebracht
werden. Vorwiegend werden die Folien auf vorbehandelte Metallbleche
aufgebracht. Diese können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder
Chromatierung vorbehandelt sein.

30 20 Die wie oben beschrieben hergestellten beschichteten Folien können auf die
Oberfläche eines Formteilrohlinges, d.h. eines noch nicht verformten
Substrats, vorzugsweise Metallblech, laminiert werden. Hierbei kann
zunächst die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert, anschließend
35 25 verformt, schließlich verfilmt und gehärtet werden.

40 30 Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann auf unterschiedliche
Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin,
daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z.B. Urethangruppen,
Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die
45 35 durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnden Gruppen aufweisenden
Polymer mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind,
eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und der zu
beschichtenden Oberfläche kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes

50

55

5

31

10 5 erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

32

10

5
Ausführungsbeispiele

15

1.1 UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid mit acrylischen Doppelbindungen:

10 In einem Rührkolben mit Zulauf und Rückflußkühler werden unter einem leichten Stickstoffstrom vorgelegt

Vorlage

20

144 T Zulauf 1

50 T Zulauf 2

15 136 T Butanon-2

Zulauf 1

25

460 T Butylmethacrylat

160 T Methylmethacrylat

180 T Acrylsäure

20 Zulauf 2

30

21,3 T t-Butylpivalat (75%ig)

240 T Butanon-2

Zulauf 3

35

128 T Glycidylmethacrylat

25 3 T Triphenylphosphin

Zulauf 4

40

80 T Ammoniak 25%ig

1200 T Wasser

45

30 Fahrweise

Vorlage auf Rückfluß (ca. 80°C) heizen, Zulauf 2 starten und in 3 Stunden zudosieren, 15 Minuten nach Zulauf 2-Beginn, Rest von Zulauf 2 starten und in 3,5 Stunden zudosieren. Nach Zulaufende 2 Std. weiter bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und Zufluß 3 zugeben und wieder auf Rückfluß erwärmen. 2 Std. bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und den Rückflußkühler gegen einen Destillationsaufsatz austauschen, dann bei

50

55

5

33

10 5 Normaldruck bis zu einer Innentemperatur von 130°C heizen und das Lösemittel abdestillieren. Es werden 345 T Destillat erhalten. Im Kolben resultiert eine viskose Polymerschmelze. Es wird auf ca. 100°C gekühlt und mit Zulauf 4 begonnen. Nachdem ca. 30% des Zulaufs eingerührt sind wird die Heizung entfernt und der Restzulauf bei dann sinkender Temperatur eingerührt und bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur weitergerührt. Es resultiert eine viskose, leicht trübe Harzlösung.

15 10

20 1.2 UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid ohne acrylische Doppelbindungen:

15

25 In einem Rührkolben mit Zulauf und Rückflußkühler werden unter einem leichten Stickstoffstrom vorgelegt

30 20 Vorlage
30 400 T Isobutanol

35 25 Zulauf 1
570 T Methylmethacrylat
180 T Styrol
50 T 2-Ethylhexylarylat
50 T Acrylsäure
150 T 4-Hydroxybenzophenonacrylat
20T tert.-Butylperoatoat

40 30 Zulauf 2
20 T tert.-Butylperoatoat
80 T Isobutanol

45 35 Zulauf 3
40 T Ammoniak 25%ig

50

55

10 5 900 T Wasser

Fahrweise

Vorlage auf Rückfluß (ca. 105 bis 108°C) heizen, Zulauf 1 in 2,5 Stunden und Zulauf 2 in 3 Stunden zudosieren. Nach Zulaufende 2 Std. weiter bei

15 10 Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und den Rückflußkühler gegen einen Destillationsaufsatz austauschen, dann zunächst bei Normaldruck und dann unter leichtem Vakuum bis zu einer Innentemperatur von 130°C heizen und das Lösemittel abdestillieren. Es werden 420 T Destillat erhalten. Im Kolben resultiert eine viskose Polymerschmelze. Es wird auf ca. 100°C gekühlt und

20 15 mit Zulauf 4 begonnen. Nachdem ca. 30% des Zulaufs eingerührt sind wird die Heizung entfernt und der Restzulauf bei dann sinkender Temperatur eingerührt und bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur weitergeführt. Es resultiert eine viskose leicht trübe Harzlösung.

25 20 2.1 Herstellung eines UV-Pulverlack-Acrylatharzes

30 30 400 T Isobutanol

werden unter Stickstoff vorgelegt und auf Rückfluß erhitzt; unter Rühren werden dann bei ca. 105 bis 108°C innerhalb einer Stunde mit 25 gleichbleibender Geschwindigkeit zugefahren eine Mischung von

35 270 T Methylmethacrylat

300 T Dicyclopentadienolacrylat

200 T Styrol

40 30 50 T 2-Ethylhexylacrylat

30 T Acrylsäure

150 T Verbindung der Formel A)

30 T tert.-Butylperoatoat

45 35 20 Min. nach Zulaufenden werden weitere 20 T tert.-Butylperoatoat innerhalb 15 Min. zugegeben und dann noch 3 Stunden weiterpolymerisiert. Aus der

5

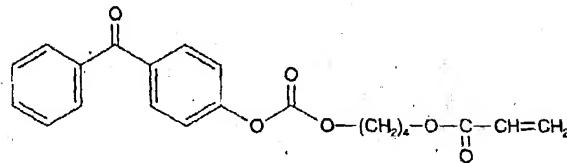
35

10

viskosen Harzlösung wurde unter Vakuum dann der Hauptteil des Lösemittels bis auf eine mit Aluminiumfolie ausgelegte Porzellanschale ausgegossen und im Vaküumschrank bei ca. 80°C 48 Stunden getrocknet. Das resultierende spröde Harz wurde von den Folien abgeklopft und grob zerkleinert.

15

10 A)



30

35

40

45

50

55

5

36

10

5

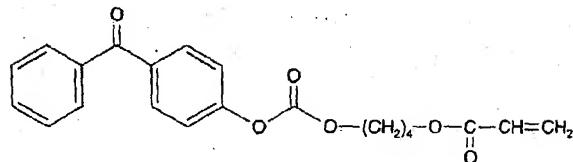
2.2 Herstellung eines UV-Pulverlack-Polyesters

15

2.2.1 Vorstufe 1

10

20



25

15

30

In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler werden eingewogen

35

20

Die Mischung wird unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt und dann über einen Tropftrichter in einer Stunde

40

25

95,00 g Wasser (5,0 Mol + 5 g)

zugegeben. Es wird bei 125°C eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildet sich eine Monocarbonsäure laut Formel.

45

30

50

55

10 5 2.2.2 UV-Pulverlack-Polyester mit Strukturen laut Formel 2.2.1

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz werden eingewogen

15 240,00 g Dicyclohexanolpropan (1 Mol)

10 236,00 g Hexandiol 1,6 (2 Mol)

194,00 g Dimethylterephthalat (1 Mol)

0,67 g Zinnacetat

20

Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 120°C aufgeheizt.

15 15 Dann wird in 3 Stunden die Temperatur in 3 Std. stufenweise auf 190°C erhöht, dabei wird das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

25

Der Kolbeninhalt wird auf 90°C abgekühlt und dann werden dazugegeben

20 20 516,80 g Vorstufe 1 (2 Mol)

116,00 g Fumarsäure (1 Mol)

30 30 4,00 g Dibutylzinnidilaurat

0,50 g Hydrochinon

25 25 Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt.

35 35 Dann wird in 6 Std. die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht, dabei wird das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Es wird ein Harz erhalten mit einer Säurezahl von 17, das beim Abkühlen erstarrt und nach dem Mahlen nicht verbackende Pulver ergibt.

40

30

3. Herstellung von UV-Pulverlacken

3.1 Herstellung eines Polyacrylatharz-UV-Pulverlackes

45

35 35 450 T Acrylatharz laut 2.1

1,0 T Tinuvin 144 (HALS)

50

5

38

10 5 4,5 T Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und
1,5 T Benzoin (Entgasungsmittel) werden innig auf einem Henschel-
Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf
einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb
abgesiebt.

15 10

3.2 Herstellung eines Polyester-UV-Pulverlackes

20 450 T Polyester laut 2.2

25 15 1,0 T Tinuvin 144 (HALS)
4,5 T Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und
1,5 T Benzoin (Entgasungsmittel)

30 25 13,5 T Irgacure 184 (Fotoinitiator, Ciba) werden innig auf einem Henschel-
Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf
einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb
abgesiebt.

4. Herstellung von UV-Pulverlackdispersionen (UV-powder slurries)

35 25 4.1 Herstellung einer Polyacrylat-UV-Pulverlackdispersion

40 30 500,0 T entsalztes Wasser
00,8 T Troykyd D 777 (Entschäumer)
00,8 T Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel)

45 35 00,5 T Surfinol TMN 6 (Netzmittel)
25,0 T RM8 (Polyurethanverdicker, Rohm & Haas)
70,0 T UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid lat 1.1 werden unter
einem schnellaufenden Rührer vermischt, dann werden in Portionen

50 35 250 T des UV-Pulverlackes laut 3.1 eingerührt.

10 5 Die erhaltene Dispersion wird dann in einer Laborrührwerkskugelmühle solange gemahlen bis eine durchschnittliche Teilchengröße von 4 µm erreicht ist. Danach wird durch eine 50 µm Filter filtriert.

15 10 **4.1 Herstellung einer Polyester-UV-Pulverlackdispersion**

20 500 T entsalztes Wasser
0,6 T Troykyd D777 (Entschäumer)
0,6 T Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel)
15 0,2 T Surfinol TMN 6 (Netzmittel)
25 25 T RM8 (Polyurethanverdicker, Rohm & Haas)
25 85 T UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid laut 1.2 werden unter einem schnellaufenden Rührer vermischt, dann werden 200 T des UV-Pulverlackes laut 3.2 eingerührt.
20 30 Die erhaltene Dispersion wurde dann in einer Laborrührwerkskugelmühle solange gemahlen bis eine durchschnittliche Teilchengröße von 6 µm erreicht war. Danach wurde durch eine 50 µm Filter filtriert.

35 25 **5. Applikation und Prüfung**

35 5.1 Herstellung der Basisfolien
Als Basis dienten Folien aus Acrylnitril-Styrol-Acylester (Luran S 797, BASF AG) die mit einem handelsüblichen Wasserbasislack für Automobile mit einer 40 30 Walze beschichtet und durch Passieren eines segmentierten Konvektionsofens mit erwärmer Luft eines Temperaturgradienten von 40°C bis 100°C und einer Dauer von 2 Minuten so getrocknet wurde, daß auf den Folien ein klebfreier aber weitgehend unvernetzter Film mit einer Schichtdicke von ca. 50 µm resultierte.

5

40

10 5.2 Beschichtung der Basisfolien mit erfindungsgemäßen UV-Pulverlacken bzw. UV-Pulverlackdispersionen

15 Auf die Basisfolien wurden die Pulverlacke mit einem Sieb von Maschenweite 100 µm so aufgestreut, daß Endschichtdicken von ca. 60 µm erhalten werden. Die UV-Pulverlack-Dispersionen wurden mit einer Walze aufgerakelt. Die punktuelle Verklebung der UV-Lack-Pulver und das Abtrocknen des Wassers und anschließende punktuelle Verkleben der nach den Abtrocknen des Wassers aus den UV-Pulverlack-Dispersionen resultierenden Pulverbeläge erfolgte durch Passieren eines segmentierten Konditionsofens mit erwärmerter Luft eines Temperaturgradienten von 40°C bis 100°C und einer Dauer von 3 Minuten bei Pulveraufträgen und 7 Minuten bei den UV-Pulverlack-Dispersionen;

20

25 Es resultieren klebfreie, weiße Beläge von versinterten Pulvern die soweit abriebfest und verklebt waren, daß die Folien ohne daß die Beläge abgelöst oder abgerieben werden konnten mit einem Pappträger mit einem Durchmesser von 10 cm aufgerollt werden konnten. Dabei wurden keine makroskopischen Risse in den Belägen beobachtet. Bei Durchmessern der Träger unter 10 cm wurden zunehmend makroskopisch erkennbare Risse in den Belägen beobachtet.

30

35 5.3 Aushärtung der Beschichtungen aus erfindungsgemäßen UV-Pulverlacken bzw. UV-Pulverlackdispersionen

40 Folienstücke laut 5.1 wurden auf eine glatte Glasplatte gelegt wobei sie 30 weitgehend plan auflagen. Die Folien wurden sodann mit einer IR-Lampe aus 30 cm Abstand für 90 Sekunden bestrahlt. Die Oberflächentemperatur der Folie erreicht dabei ca. 120 °C und die vorher weißen Pulverbeläge zerfließen zu klaren glatt verlaufenen Schmelzen. Unterschiede zwischen Belägen, die vorher makroskopisch erkennbare Risse aufwiesen und solchen 45 ohne diese Risse, waren nach der Schmelze nicht zu erkennen.

50

55

5

41

10

5 Nach dem Schmelzen wurde die IR-Lampe zur Seite geschwenkt und der Verschlußschieber einer über den Folien angebrachten eingeschalteten UV-Quecksilberdampflampe mit einem Emissionsmaximum bei ca 365 nm für 90 Sekunden geöffnet. Die Temperatur der Beläge sank dabei auf ca. 115 ° C ab. Es resultierten harte, glänzende, kratzfeste Beschichtungen die nach 50 10 Hüben mit einem mit Methylmethyleketon angefeuchteten Wattebausch keinen Angriff zeigten.

15

20

15

25

20

30

25

35

40

30

45

35

50

55

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Patentansprüche

10 1. Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, **dadurch gekennzeichnet, daß** wenigstens eine strahlenhärtbare Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist

15 2. Folie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Pulverlack bzw. das Polymer des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C, aufweisen.

20 3. Folie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion in Form einer gesinterten, teilvernetzten und/oder getrockneten Schicht vorliegen.

25 4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion mittels ultravioletter Strahlung, Infrarotstrahlung oder Elektronenstrahlen härtbar sind.

5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß sie wenigstens eine Schicht auf der Basis eines Flüssiglacks aufweist.

30

45 6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß die mit den Lacken zu beschichtende Trägerschicht ein Kunststoff,

10 5 vorzugsweise eine thermoplastisch formbarer Kunststoff, oder ein freitragender Lackfilm ist.

15 7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie wenigstens eine Schicht aus einer Füllerzusammensetzung aufweist.

20 8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine abziehbare Folie aufgebracht ist.

25 9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trägerschicht eine Dicke von 10 bis 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm aufweist

30 20 - die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks eine Dicke 15 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist und die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine Dicke von 30 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist.

35 25 10. Verfahren zur Herstellung der beschichteten Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die Trägerschicht oder auf die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks ein Pulverlack oder eine Pulverlackdispersion aufgebracht wird, der Pulverlack angesintert oder die Pulverlackdispersion getrocknet wird und ggf. eine abziehbare Folie aufgebracht wird.

5

44

10 5 11. Formteile, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9 beschichtet sind.

15 12. Verfahren zur Beschichtung von Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 aufgetragen wird und anschließend die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion vernetzt wird, wobei die Vernetzung vorzugsweise durch Wärmezufuhr oder Strahlung erfolgt.

20 13. Verwendung der Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Beschichtung von Formteilen, vorzugsweise Fahrzeugkarosserien und Haushaltsgeräten.

25

30

35

40

45

50

55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PL/EP 99/05181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J7/04 C09D5/03 //B60R13/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J C09D B29C B60R		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<input checked="" type="checkbox"/>	EP 0 338 221 A (ALKOR KUNSTSTOFFE) 25 October 1989 (1989-10-25) claims 1-5,13; figures 1,2 ---	1-4,6,7, 10
<input checked="" type="checkbox"/>	DE 196 28 966 C (DAIMLER-BENZ) 18 December 1997 (1997-12-18) cited in the application abstract column 1, line 55 -column 2, line 3; figure 1 ---	1,3,6, 11-13
<input checked="" type="checkbox"/>	DE 196 33 959 A (TOYODA GOSEI CO.) 27 February 1997 (1997-02-27) cited in the application abstract page 3, line 49-68 page 4, line 18-22 page 4, line 63; figures 2A-2C,3 ---	1-4,6, 11-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
9 November 1999	17/11/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PL1/EP 99/05181

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 844 286 A (MORTON INTERN.) 27 May 1998 (1998-05-27) abstract page 12, line 11-14	1

Form PCT/ISA/2.0 (continuation of second sheet) (July 1995)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05181

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 338221 A	25-10-1989	DE 3812121 A AT 115162 T DE 58908714 D	26-10-1989 15-12-1994 19-01-1995
DE 19628966 C	18-12-1997	DE 19654918 A EP 0819520 A EP 0819516 A JP 10080665 A US 5912081 A	22-01-1998 21-01-1998 21-01-1998 31-03-1998 15-06-1999
DE 19633959 A	27-02-1997	JP 9057792 A US 5833916 A	04-03-1997 10-11-1998
EP 844286 A	27-05-1998	US 5922473 A CA 2225512 A	13-07-1999 26-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PL1/EP 99/05181

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J/04 C09D B29C B60R		IPK 7 C08J/04 C09D B29C B60R 13/00
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J C09D B29C B60R		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 338 221 A (ALKOR KUNSTSTOFFE) 25. Oktober 1989 (1989-10-25) Ansprüche 1-5,13; Abbildungen 1,2	1-4,6,7, 10
X	DE 196 28 966 C (DAIMLER-BENZ) 18. Dezember 1997 (1997-12-18) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 55 -Spalte 2, Zeile 3; Abbildung 1	1,3,6, 11-13
X	DE 196 33 959 A (TOYODA GOSEI CO.) 27. Februar 1997 (1997-02-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 3, Zeile 49-68 Seite 4, Zeile 18-22 Seite 4, Zeile 63; Abbildungen 2A-2C,3	1-4,6, 11-13
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteiliger Erfindungen zu lassen oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden kann</p> <p>'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		
T: Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundenischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendeterminatum des internationalen Recherchenberichts	
9. November 1999	17/11/1999	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Girard, Y	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PL/EP 99/05181

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Detr. Anspruch Nr.
A	EP 0 844 286 A (MORTON INTERN.) 27. Mai 1998 (1998-05-27) Zusammenfassung Seite 12, Zeile 11-14	1

Formblatt PCT/ISA-210 (Fortsetzung von Blatt 2) (A6/1997)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

Pl. /EP 99/05181

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 338221	A	25-10-1989	DE 3812121 A AT 115162 T DE 58908714 D	26-10-1989 15-12-1994 19-01-1995
DE 19628966	C	18-12-1997	DE 19654918 A EP 0819520 A EP 0819516 A JP 10080665 A US 5912081 A	22-01-1998 21-01-1998 21-01-1998 31-03-1998 15-06-1999
DE 19633959	A	27-02-1997	JP 9057792 A US 5833916 A	04-03-1997 10-11-1998
EP 844286	A	27-05-1998	US 5922473 A CA 2225512 A	13-07-1999 26-06-1998